

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 11 月 13 日 (13.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/093022 A1

(51) 国際特許分類⁷: B41M 5/00, B41J 2/01

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/05451

(22) 国際出願日: 2003 年 4 月 28 日 (28.04.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-129073 2002 年 4 月 30 日 (30.04.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 協和化学工業株式会社 (KYOWA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒761-0113 香川県 高松市 屋島西町 3 0 5 Kagawa (JP).

(TANAKA, Kanako) [JP/JP]; 〒762-0012 香川県 坂出市 林田町 4 2 8 5 協和化学工業株式会社 研究開発部内 Kagawa (JP). 岡田 彰 (OKADA, Akira) [JP/JP]; 〒762-0012 香川県 坂出市 林田町 4 2 8 5 協和化学工業株式会社 研究開発部内 Kagawa (JP).

(74) 代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004 東京都 新宿区 四谷四丁目 3 番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 加奈子

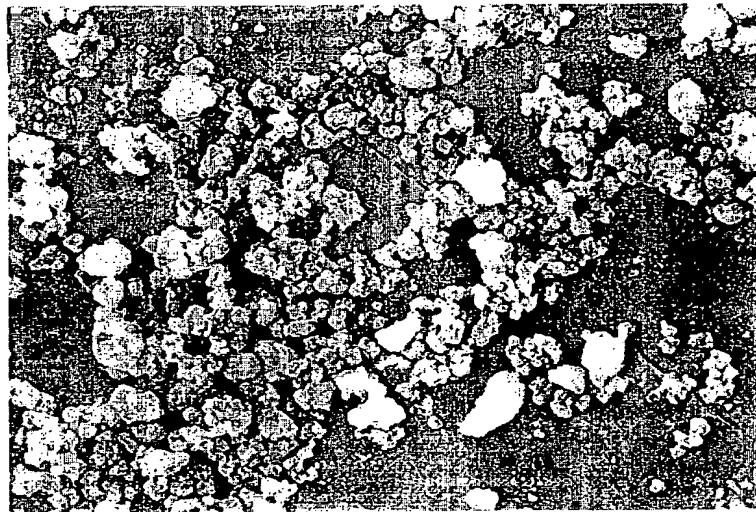
添付公開書類:

— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: INK JET RECORDING MEDIUM AND INK FIXER

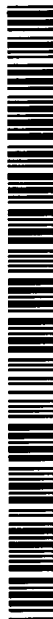
(54) 発明の名称: インクジェット記録媒体およびインク定着剤



20um

(57) Abstract: An ink jet recording medium comprising a base material laminated with an ink receiving layer, characterized in that the ink receiving layer contains an ink fixer being a serpentine compound containing at least one metal selected from the group consisting of Mg and Zn; and an ink fixer comprising a serpentine compound containing at least one metal selected from the group consisting of Mg and Zn, used in the ink jet recording medium. The use of the serpentine compound as the ink fixer enables providing an ink jet recording medium that is excellent in ink absorption (color formation and resolving power) and is excellent in the water resistance and light fastness of images recorded on the medium. That is, the provided ink jet recording medium is excellent in water base/oil base ink recordability, enables recording highly fine images with high reproducibility and is excellent in storability, especially water resistance and light fastness.

[続葉有]



WO 03/093022 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 基材上に積層されたインク受容層を有するインクジェット記録媒体であって、該インク受容層中のインク定着剤がMgおよびZnからなる群から選ばれた少なくとも一種の金属を含む蛇紋石化合物であることを特徴とするインクジェット記録媒体およびそのインクジェット記録媒体に使用するための、MgおよびZnの群から選ばれた少なくとも一種を含む蛇紋石化合物を含むインク定着剤。本発明によれば蛇紋石化合物をインク定着剤として使用することにより、インクの吸収性(発色、解像度)に優れ、媒体上に記録された画像の耐水性および耐光性に優れたインクジェット記録媒体が提供できる。すなわち、本発明によれば水性/油性のインクによる記録適性に優れ、高精細の画像を良好な再現性で記録でき、保存性として特に耐水、耐光性に優れたインクジェット記録媒体が提供できる。

明 細 書

インクジェット記録媒体およびインク定着剤

5 発明の属する技術分野

本発明は、水性／油性のインクを用いて記録画像を形成する、インクジェット記録媒体およびその記録媒体に用いるインク定着剤に関する。特に、インクの吸収性（発色、解像度）に優れ、媒体上に記録された画像の定着安定性（耐水性および耐光性）に優れた、インクジェット記録媒体用インク定着剤およびその定着剤をインク受容層として使用したインクジェット記録媒体に関する。

従来の技術

近年、パーソナルコンピュータやデジタルカメラ等の発展と共に、モニター上に表示される画像を銀塩系写真と同じように、記録媒体上に画像化して記録することが行われるようになってきている。このような記録に用いられる記録方法としては、インクジェット記録方式と称される画像形成方式が知られており、そのインクジェット記録方式は、騒音が少ない、高速記録が可能、多色化が容易、記録パターンの融通性が大きい、現像一定着が不要などの種々の特徴があるために、多くの分野で利用されている。

20 インクジェット記録原理は、溶液状のインク液を、電界、熱または圧力等を駆動源としてノズルより吐出させ、記録媒体の受容層に移行せしめるものである。一般的にインク液は染料と水、多価アルコール等よりなり、前記染料としては水溶性の直接染料や酸性染料が主として用いられている。

25 発明が解決しようとする課題

しかし、従来インクジェット記録方式に用いられている染料インクによって形成された画像は、保存性が不十分なところがある。

従って、近年染料インクに比べて保存性（特に耐光性）に優れた顔料インクの

使用が検討されている。ただし、染料インクの場合、染料分子は顔料粒子に比べて小さいので受容層内部まで浸透して定着することが可能であるが、顔料インクの場合、顔料粒子が受容層内部まで浸透することは難しく、そのため十分に顔料インクが記録媒体上で十分に固定されていないことがある。その場合記録表面上に水が接触するとインクが流れ出す、つまり耐水性の低下が起る。従って、顔料インクを用いて記録画像を形成するインクジェット記録媒体に必要とされている顔料インク定着剤の特性は、顔料成分を受容層表層部に均一に存在、固定、定着させ、かつ顔料インクの溶媒を受容層内部に速やかに吸収させるという特性である。

10 一般的に染料のみならず顔料含有インク定着剤としてインクジェット記録媒体に用いられている合成シリカは、細孔物性には優れているが、合成シリカ自身の表面荷電がマイナス荷電のため、一般的にマイナス荷電の顔料インクを定着させるためにはカチオン性高分子等の添加剤を必要以上に添加しなければならず、カチオン性高分子のために耐光性が悪くなるという欠点があった。

15 課題を解決する手段

そこで本発明者らは基材上に積層されたインク受容層を有するインクジェット記録媒体において、該インク受容層中に種々のインク、殊に顔料インクを安定して定着させることができるインク定着剤の開発を目的として研究を重ねた。

本発明者らは、インク定着剤として、表面荷電がプラス荷電とマイナス荷電の両方の荷電を持つ蛇紋石化合物に着眼し、種々の蛇紋石化合物について、インクの吸収性および定着安定性について調べた。

その結果、蛇紋石化合物がインク、殊に顔料インクの吸収性や定着安定性に密接に関係しており、蛇紋石化合物を定着剤として使用すると、一般的にマイナス荷電を示す顔料インクは蛇紋石化合物に吸着され、かつ顔料インク中の溶媒も迅速に吸収されるために、顔料インクに対して極めて優れた定着安定性を有し、高精細な画像の記録媒体が得られることが見いだされた。また蛇紋石化合物は、染料インクに対しても優れた定着性を示すため、染料インクを使用したインクジェット記録方式、あるいは染料および顔料インクを併用したインクジェット記録方

式に対しても同様に適用できる。

本発明によれば、基材上に積層されたインク受容層を有するインクジェット記録媒体であって、該インク受容層中のインク定着剤が、MgおよびZnからなる群から選ばれた少なくとも一種の金属を含む蛇紋石化合物であることを特徴とする

5 インクジェット記録媒体が提供される。

さらに本発明によれば、基材上に積層されたインク受容層を有するインクジェット記録媒体に使用するための、インク受容層中のインク定着剤が、MgおよびZnからなる群から選ばれた少なくとも一種の金属を含む蛇紋石化合物であることを特徴とするインク定着剤が提供される。

10 以下、本発明のインク定着剤およびそれを使用したインクジェット記録媒体についてさらに詳細に説明する。

本発明において蛇紋石化合物は、天然から入手しうるものあるいは人工的に合成されたものいずれでもよいが、定着剤として使用するための品質の均質性および安定性の点から合成されたものが望ましい。

15 一般に蛇紋石 (s e r p e n t i n e) は、理想的化学組成が $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ (または $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) で表わされることが知られている。そして蛇紋石は、主として電子顕微鏡下の性質に基づき、管状 (繊維状) のクリソタイル (c h r y s o t i l e)、平板状のリザーダイト (l i z a r d i t e)、板状形態でX軸方向に波上の超構造を持つアンチゴラ
20 イト (a n t i g o r i t e) の3種類に分けられている。蛇紋石のX線粉末パターンは7. 2~7. 3オングストロームの底面反射と1. 53~1. 56オングストロームの (0 6 0) 反射によって特徴づけられている。

一方、合成された蛇紋石化合物は、層間に水分子を含んでいるために一般的な蛇紋石よりも広がった8. 5~10. 0オングストロームの底面反射が特徴的で
25 ある。また赤外線吸収スペクトルは3, 690 cm^{-1} 付近の強いOH伸縮振動バンド、格子振動域の1, 200~900 cm^{-1} にでるバンドなどが特徴的となっている。また、合成蛇紋石化合物は、Mg-O八面体シートとSi-O四面体シートが1:1で積層した層状珪酸塩鉱物である。

蛇紋石化合物の合成法については、種々の方法が知られている。それらのいくつかを示すと、

(1) Chernosky, J. V. 著 “Carnegie Inst. Yearbook, 70, 153-157 (1971)”

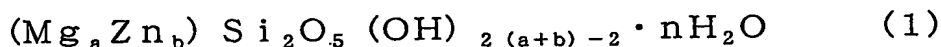
5 (2) Chernosky, J. V. 著 “Amer. Mineral. 60, 200-208 (1975)”

(3) Yamai, I., Saito, H 著 “J. Cryst. Growth, 24/25, 617-620 (1974)”

これら公知の文献は単なる例示である。すなわち、マグネシウムおよびシリカ
10 などの酸化物の混合物を水熱反応によって蛇紋石化合物を合成することができる。
その際反応条件（温度、時間およびpHなど）は、前記文献記載の条件を採用することもできるし、その条件を若干変更することもできる。

本発明において蛇紋石化合物として天然のものあるいは合成されたもののいずれ
も使用できるが、定着剤としての品質の均質性および安定性の点から合成された
15 ものであるのが優れている。

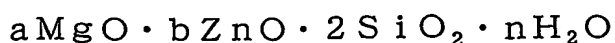
殊に本発明において蛇紋石化合物は、マグネシウム（Mg）の一部が亜鉛（Zn）に置き換えられたものであることができる。すなわち、本発明の蛇紋石化合物は下記式（1）の化学式で表される化合物であるものが好ましい。



20 [但し、a、bおよびnは、式 $2.7 < a < 3.5$ 、式 $0 \leq b < 0.25$ 、式 $0 < n < 3$ を満足する。]

前記式（1）において、aは式 $2.8 \leq a \leq 3.4$ を満足することが好ましく、
bは式 $0 \leq b \leq 0.2$ を満足することが好ましく、nは式 $1 \leq n < 3$ を満足することが好ましい。さらに（a+b）の値は2.7～3.5の範囲、好ましくは2.
25 8～3.4の範囲であるのが有利である。

なお、前記式（1）の化学式は、酸化物組成で示すと下記式で表わすこともできる。



(ここで、 a および b は前記式(1)の定義と同じ値を有する。ただし n は式2
5 $<n<5$ を満足する。)

本発明において蛇紋石化合物として合成により得られたものを使用することは
前記した利点以外にも種々の利点が得られる。すなわち、原料を混合して水系で
5 $50\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度で1~24時間、 pH が9~12の範囲で水熱処理反応を
行うことによって合成でき、得られた蛇紋石化合物の表面は、プラス荷電および
マイナス荷電を有し、粒子形状は繊維状でなく、塊状であるという利点を有して
いる。

本発明において使用される蛇紋石化合物は、その形状や性状が下記に説明を有
10 する値であることが望ましい。

蛇紋石化合物は、BET法により測定された比表面積が $150\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ 、
好ましくは $200\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であるのが有利である。また N_2 ガス吸
着法により測定された全細孔容積が $0.40\sim 1.20\text{ mL/g}$ 、好ましくは $0.45\sim 1.20\text{ mL/g}$
15 であるのが望ましい。蛇紋石化合物は、さらに N_2 ガス
吸着法により測定された平均細孔直径が $40\sim 150$ オングストローム、好まし
くは $50\sim 150$ オングストロームであるのが有利である。蛇紋石化合物は、そ
の平均粒径が $1\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であるのが有利である。

また蛇紋石化合物は、粉末X線回折法で測定した底面反射の面間隔(d オング
ストローム)が $8.5\sim 10.0$ オングストロームであり、 (060) 反射の面
20 間隔(d オングストローム)が $1.53\sim 1.56$ オングストロームであること
が望ましい。

より好ましい蛇紋石化合物は、赤外吸収スペクトルが $3,690\text{ cm}^{-1}$ 付近
の強いOH伸縮振動バンド、 $3,691\sim 3,440\text{ cm}^{-1}$ 付近の水素結合に
よる吸収バンドおよび $1,087\sim 985\text{ cm}^{-1}$ 付近のSi-Oの伸縮振動バ
25 ンドが認められることであり、また蛇紋石化合物の粉体は、その嵩密度が $30\sim$
 120 ml/10 g 、好ましくは $40\sim 120\text{ ml/10 g}$ の範囲であることが
有利である。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明において使用することができる合成蛇紋石化合物の X 線回折像を示す。

図 2 は、本発明において使用することができる合成蛇紋石化合物の走査型電子顕微鏡写真（2, 0 0 0 倍）を示す。

発明を実施するための最良の形態

添付図 1 には、本発明の合成蛇紋石化合物の一例の X 線回折像が示されている。該回折像には、酸化マグネシウムは観測されていない。したがって本発明の合成蛇紋石化合物は、酸化物組成式では MgO や SiO_2 で表現することができるが、これらは混合物ではなく一つの化合物であることがわかる。酸化物組成式に ZnO が入っている場合も同様である。添付図 2 は走査型電子顕微鏡写真（2, 0 0 0 倍）である。

以上のことから、本発明において顔料インク定着剤としての合成蛇紋石化合物は、上記の全ての利点を兼ね備えているので、吸着された顔料粒子は安定化し、耐水性および耐光性に優れた画像が得られるようになる。

本発明のインクジェット記録媒体において、インク定着剤以外の塗布液構成物質について説明する。基材上に染料または顔料インク受容層を形成するために、染料または顔料インク定着剤を含む塗布液が用いられる。塗布液は主要成分として、該インク定着剤以外に、それ自体知られている高分子接着剤、各種添加剤、溶媒等を含有している。また、本発明のインクジェット記録媒体は、1 層であっても多層であってもよく、密着性を上げる目的で基材へのコロナ処理や、各種アンカーコート処理を行うことができる。受容層は単層または必要により多層に形成できる。

その際、受容層には、必要に応じて助剂的に無機または有機の顔料を併用することができる。例えば、合成シリカ、コロイダルシリカ、カチオン性コロイダルシリカ、アルミナゾル、擬ベーマイトゲル、タルク、カオリン、クレー、焼成クレー、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、酸化錫、酸化アルミニウム、水酸化アル

- ミニウム、ケイ酸アルミニウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、サチンホワイト、硫酸バリウム、二酸化チタン、ケイ酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、スメクタイト、リトポン、雲母、ゼオライトまたは珪藻土等の無機顔料；スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、マイクロカプセル系プラスチックピグメント、尿素樹脂系プラスチックピグメント、メラミン樹脂系プラスチックピグメント、ベンゾグアミン系プラスチックピグメントまたはアクリロニトリル系プラスチックピグメント等の有機顔料などの一般塗工紙分野で公知の各種顔料を適宜選択して使用することができる。
- 10 高分子接着剤としては、例えば、(a) 澱粉、酸化澱粉、エーテル化澱粉、カチオン化澱粉等の各種澱粉類；(b) メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等のセルロース誘導体；(c) ゼラチン、カゼイン、大豆蛋白、合成蛋白等のタンパク質類；(d) アガロース、グアーガム、キトサン、アルギン酸ソーダ等の天然または半合成系接着剤；(e) ポリビニルアルコールおよびカチオン性ポリビニルアルコール、珪素含有ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール誘導体；(f) ポリエチレンイミン系樹脂、ポリビニルピロリドン系樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸またはその共重合体、無水マレイン酸系樹脂、アクリルアミド系樹脂、（メタ）アクリル酸エステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ系樹脂、エピクロルヒドリン系樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂等の合成系、水溶性または溶媒可溶性接着剤；(g) スチレンーブタジエン共重合体、メチルメタクリレートーブタジエン共重合体等の共役ジエン系ラテックス、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの重合体または共重合体等のアクリル系重合体ラテックス類、エチレンー酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス類、あるいはこれらの各種重合体のアニオン性基または／およびカチオン性基等の官能基含有変性重合体ラテックス類、ウレタン系ラテックス類および(h) ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロ
- 5
15
20
25

ライド、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリメタクリロイルオキシエチルーβ-ヒドロキシエチルジメチルアンモニウムクロライド、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート塩酸塩等に代表される、いわゆる導電性樹脂類等、当該技術分野で公知の高分子接着剤が単独、あるいは併用して用いられる。

- 5 さらに定着性を阻害しない範囲で、各種添加剤を添加してもよい。添加剤としては、分散剤、消泡剤、増粘剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤、酸化防止剤、耐水化剤、界面活性剤、流動性改良剤、熱安定剤、抑泡剤、発泡剤、接着促進剤、pH調整剤、浸透剤、湿潤剤、熱ゲル化剤、滑剤、着色剤、防腐剤、防黴剤、帯電防止剤、架橋剤等の一般的に用いられている従来公知の添加剤などがある。
- 10 塗布液の溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコールおよびプロピルアルコール等の低級アルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールおよびジオキサン等のグリコール類；酢酸メチル、酢酸エチル等の低級アルキルエステル類；アセトニトリル、ジメチルアセトアミドのような水溶性有機溶媒および水が好ましい。これら溶媒は単独で用いてもよいし、
- 15 2種以上の混合溶媒として用いてもよい。

- 基材は、光透過性を要しない記録媒体では、上質紙、中質紙、コート紙、アート紙、キャストコート紙、板紙、合成樹脂ラミネート紙、金属蒸着紙、合成紙、白色フィルム等を用い、光透過性記録媒体としては、ガラス、OHPシート等のポリエチレンテレフタレート、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、
- 20 ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリイミド、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、ポリエチレン、ポリプロピレン等のフィルムを用いる。

- インク定着剤の量としては、受容層を構成する固形分（インク定着剤、高分子接着剤、固形添加剤、無機または有機顔料等）の10～90重量%、好ましくは
- 25 15～90重量%である。インク定着剤の添加量は、多すぎると柔軟性に欠けた受容層になり、少なすぎるとインク定着性能が劣る。

インク受容層を形成する方法および手段については、特に限定はされないが、基材の材質に応じて適当な方法を採用すればよく、例えば最も一般的な方法である基

材への塗布方法は、パーコーター、ロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロッドブレードコーター、ブラッシュコーター、カーテンコーター、グラビアコーター、フレキシココーター、キャストコーター、ダイコーター、リップコーター、サイズプレス、スプレー装置等々を用いて行う方法である。

- 5 また、上記のように基材上にインク受容層を形成することにより記録媒体を得る方法の他には、インク受容層と基材が一体となった記録媒体、例えば紙のようなパルプの場合、互いに交絡した繊維とその繊維間にインク定着剤を担持させる方法もある。表面を含む基材自体の中に本発明によるインク定着剤を含有させることによって優れた記録画像形成材料を得ることができる。
- 10 上記インク定着剤、高分子接着剤、各種添加剤、無機または有機の染料または顔料、溶媒を用いて塗布液の調整が行われる。

実施例

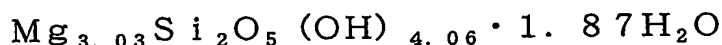
以下実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

- 15 実施例中、物性の測定および評価は、下記記載に基づいて行った。
- (1) 合成蛇紋石化合物（粒子）のBET比表面積（ m^2/g ）、全細孔容積（ mL/g ）、平均細孔直径（オングストローム）は、測定試料を前処理として 110°C 、 1.3 Pa 以下の圧力で3時間保持した後、カンタクローム社製ガス吸着装置NOVA 2000で N_2 ガスの吸・脱着より求めた。全細孔容積は、
- 20 相対圧 $P/P_0 \cong 1$ 付近の吸着ガス量であり、平均細孔直径は細孔構造が円筒状と仮定して求められた値である。
- (2) 合成蛇紋石化合物（粒子）の平均粒径（ μm ）は、HORIBA製レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置LA-910により求めた。
- (3) 合成蛇紋石化合物（粒子）の単位層間隔（ d オングストローム）は、Rigaku製X線回折装置RINT 2200Vにより求めた。
- 25 gaku製X線回折装置RINT 2200Vにより求めた。

実施例 1

1リットル容器に脱イオン水0.6リットルを入れて、ホモミキサーで攪拌しながら酸化マグネシウム（市販品、含量97%、BET比表面積 $6.8\text{ m}^2/\text{g}$ ）

g) 16.55 g、合成非晶質シリカ（市販品トクシールUR、含量94.86%）17.71 gを添加した。約20分間攪拌後、懸濁液を170℃で10時間水熱処理反応を行った。冷却後〔懸濁液のpHは10.63（22.5℃）であった〕、濾過し洗浄を行った。洗浄後95℃で20時間乾燥させた。乾燥後100メッシュで篩過した。乾燥物の収量は38.8 gであった。上記方法で得られた化合物は下記化学式で表わされる蛇紋石化合物であった。この合成蛇紋石化合物のX線回折図を図1、走査型電子顕微鏡写真を図2、物性を表1に示す。



実施例2

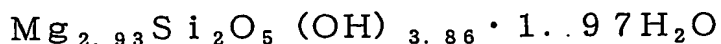
10 1リットル容器に脱イオン水0.6リットルを入れて、ホモミキサーで攪拌しながら酸化マグネシウム（市販品、含量97%、BET比表面積6.8 m²/g）14.85 g、ケイ酸マグネシウム（市販品、KW-600 BUP-S、MgO含量14.5%、SiO₂含量65.0%）25.85 gを添加した。約20分間攪拌後、懸濁液を170℃で10時間水熱処理反応を行った。冷却後
15 〔懸濁液のpHは11.90（25.3℃）であった〕、濾過し洗浄を行った。洗浄後95℃で20時間乾燥させた。乾燥後100メッシュで篩過した。乾燥物の収量は41.2 gであった。上記方法で得られた化合物は下記化学式で表わされる蛇紋石化合物であった。この合成蛇紋石化合物の物性を表1に示す。



20 実施例3

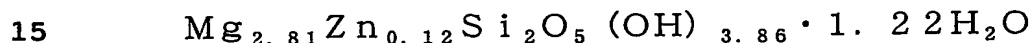
1リットル容器に脱イオン水0.6リットルを入れて、ホモミキサーで攪拌しながら酸化マグネシウム（市販品、含量97%、BET比表面積6.8 m²/g）15.11 g、ケイ酸マグネシウム（市販品、KW-600、MgO含量13.9%、SiO₂含量62.1%）13.53 g、合成非晶質シリカ（市販品、カープレックス#80、含量88.28%）8.84 gを添加した。約20分間攪拌後、懸濁液を170℃で10時間水熱処理反応を行った。冷却後〔懸濁液のpHは11.09（25.6℃）であった〕、濾過し洗浄を行った。洗浄後95℃で20時間乾燥させた。乾燥後100メッシュで篩過した。乾燥物の収量は

39. 8 gであった。上記方法で得られた化合物は下記化学式で表わされる蛇紋石であった。この合成蛇紋石化合物の物性を表1に示す。



実施例4

- 5 1リットル容器に脱イオン水0.6リットルを入れて、ホモミキサーで攪拌しながら酸化マグネシウム（市販品、含量97%、BET比表面積6.8m²/g）13.26g、ケイ酸マグネシウム（市販品、KW-600 BUP-S、MgO含量14.7%、SiO₂含量67.2%）25.0g、酸化亜鉛（市販品、BET比表面積3.5m²/g）1.37gを添加した。約20分間攪拌後、
- 10 懸濁液を170℃で10時間水熱処理反応を行った。冷却後〔懸濁液のpHは11.79（25.7℃）であった〕、濾過し洗浄を行った。洗浄後95℃で20時間乾燥させた。乾燥後100メッシュで篩過した。乾燥物の収量は40.7gであった。上記方法で得られた化合物は下記化学式で表わされる蛇紋石であった。この合成蛇紋石化合物の物性を表1に示す。



比較例1

市販の合成シリカ（商品名；ファインシール、トクヤマ（株）製）の物性を表1に示す。

実施例5～8および比較例2～3

- 20 （インクジェット記録媒体の評価）

インクジェット記録媒体の調整：

前記実施例1～4および比較例1（合成シリカ）を使用して下記の方法に従ってインクジェット記録媒体を調整した。

- 25 各種合成蛇紋石化合物または合成シリカ100重量部に対して、高分子接着剤としてポリビニルアルコール40重量部を添加混合し、固形分濃度として18～20重量%の塗布液を得た。この塗布液をNo. 20のバーコーターを用いて紙に塗布、乾燥してインクジェット記録媒体を得た。

インクジェット印刷

インクジェット記録装置（商品名；MC-2000／（株）エプソン製）を用いて、それぞれの印刷をおこなった。

印刷特性の評価

- （１）インク吸収性（発色、解像度）、（２）耐水性および（３）耐光性の評価は
5 下記に従って行った。

（１）インク吸収性（発色、解像度）

印画シート上に形成されたフルカラー画像を、目視で観察した。評価は、以下の三段階で行った。

- ；全ての色について濃度が濃く、かつ鮮明である。
10 △；少し濃度の薄い色がある。
×；全ての色について濃度が薄く、画像が鮮明でない。

（２）耐水性

印刷面を１分間水に浸し、乾燥した後のインク流れ、およびにじみの評価を行った。

- 15 ○；印刷部分のインクが流れ出さず、全くにじんでいない。
△；印刷部分のインクがわずかに流れ出したが、事実上問題ない。
×；印刷部分のインクが流れ出し、にじんでいる。

（３）耐光性

- 20 シアン（C）、マゼンダ（M）、イエロー（Y）、ブラック（B）のベタ印刷を行い、サンシャインウェザーメーター（WEL-SUN-HC-B型／スガ試験機（株）製）を用いて、６級ブルースケールが標準退色するまで露光し、測色色差計（ZE-2000／日本電色工業製）を用いて測定を行い、耐光性の評価を行った。評価は、 ΔE の値に応じて行った。

- ； $0 \leq \Delta E \leq 2$
25 △； $2 < \Delta E \leq 5$
×； $\Delta E > 5$

印刷特性の評価結果

評価結果を下記表２に示す。ただし比較例３は市販のインクジェット専用紙（M

Cマット紙；エプソン）を用いた。

表 1

	平均粒径 (μm)	BET (m^2/g)	全細孔容積 (ml/g)	平均細孔直径 (\AA)	単位層間隔		嵩 ¹⁾
					底面反射 d \AA	(060)反射 d \AA	
実施例1	4.39	370	0.6072	65.70	9.213	1.551	55
実施例2	7.91	318	0.4327	54.43	9.017	1.548	41
実施例3	4.79	357	0.5242	58.80	9.205	1.549	45
実施例4	8.50	342	0.4963	57.98	9.297	1.549	49
比較例1	10.9	290	0.9355	128.7	—	—	102

嵩測定; 100mlメスシリンダーに、試料10g入れ、嵩(ml/10g)を測定する。

表 2

	顔料インク 定着剤	インク 吸収性	耐水性	耐光性			
				Y	M	C	B
実施例5	実施例1	○	○	○	○	○	○
実施例6	実施例2	○	○	○	○	○	○
実施例7	実施例3	○	○	○	△	○	△
実施例8	実施例4	○	○	○	△	○	○
比較例2	比較例1	△	×	○	△	○	○
比較例3	—	○	○	○	×	△	△

実施例 9 ～ 12 および比較例 4

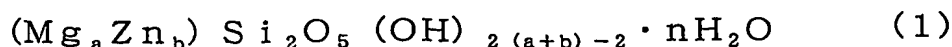
- 5 前記実施例 5 ～ 8 および比較例 2 において、顔料インク搭載のインクジェット記録装置（MC-2000 / (株) エプソン製）の代わりに、染料インク搭載のインクジェット記録装置（PM-820C / (株) エプソン製）を使用して同様の印刷特性評価を実施した。その結果、実施例 9 は実施例 5 と、実施例 10 は実施例 6 と、実施例 11 は実施例 7 と、実施例 12 は実施例 8 と、比較例 4 は比較
- 10 例 2 とそれぞれ同様の結果が得られた。

発明の効果

- 本発明によれば蛇紋石化合物をインク定着剤として使用することにより、インクの吸収性（発色、解像度）に優れ、媒体上に記録された画像の耐水性および耐
- 15 光性に優れたインクジェット記録媒体が提供できる。すなわち、本発明によれば水性／油性のインクによる記録適性に優れ、高精細の画像を良好な再現性で記録でき、保存性として特に耐水、耐光性に優れたインクジェット記録媒体が提供できる。

請 求 の 範 囲

1. 基材上に積層されたインク受容層を有するインクジェット記録媒体であって、
該インク受容層中のインク定着剤がMgおよびZnからなる群から選ばれた少な
くとも一種の金属を含む蛇紋石化合物であることを特徴とするインクジェット記
録媒体。
2. 該蛇紋石化合物は、そのBET法比表面積が $150 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ である
請求項1記載のインクジェット記録媒体。
3. 該蛇紋石化合物は、その全細孔容積（ N_2 ガス吸着法）が $0.40 \sim 1.2$
 mL/g である請求項1記載のインクジェット記録媒体。
4. 該蛇紋石化合物は、その平均細孔直径（ N_2 ガス吸着法）が $40 \sim 150$ オ
ングストロームである請求項1記載のインクジェット記録媒体。
5. 該蛇紋石化合物は、粉末X線回折法で測定した底面反射の面間隔（ d オング
ストローム）が $8.5 \sim 10.0$ オングストロームであり、（ 060 ）反射の面
間隔（ d オングストローム）が $1.53 \sim 1.56$ オングストロームである請求
項1記載のインクジェット記録媒体。
6. 該蛇紋石化合物は、その平均粒径が $1 \sim 15 \mu\text{m}$ である請求項1記載のイン
クジェット記録媒体。
7. 該蛇紋石化合物は、下記式（1）表される請求項1記載のインクジェット記
録媒体。



〔但し、 a 、 b および n は、式 $2.7 < a < 3.5$ 、式 $0 \leq b < 0.25$ 、式 0

＜ $n < 3$ を満足する。）

8. 該蛇紋石化合物は、合成された蛇紋石化合物である請求項 1 記載のインクジェット記録媒体。

5

9. 該インク定着剤が、顔料もしくは染料含有インクの定着剤である請求項 1 記載のインクジェット記録媒体。

10. 該インク定着剤が、顔料含有インクの定着剤である請求項 1 記載のインク
10 ジェット記録媒体。

11. 基材上に積層されたインク受容層を有するインクジェット記録媒体に使用
するための、インク受容層中のインク定着剤であって、該インク定着剤が M g お
よび Zn の群から選ばれた少なくとも一種を含む蛇紋石化合物であることを特徴
15 とするインク定着剤。

12. 該蛇紋石化合物は、その BET 法比表面積が $150 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ であ
る請求項 11 記載のインク定着剤。

20 13. 該蛇紋石化合物は、その全細孔容積 (N_2 ガス吸着法) が $0.40 \sim 1.20 \text{ mL/g}$ である請求項 11 記載のインク定着剤。

14. 該蛇紋石化合物は、その平均細孔直径 (N_2 ガス吸着法) が $40 \sim 150$
オングストロームである請求項 11 記載のインク定着剤。

25

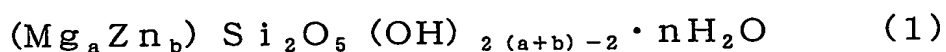
15. 該蛇紋石化合物は、粉末 X 線回折法で測定した底面反射の面間隔 (d オン
グストローム) が $8.5 \sim 10.0$ オングストロームであり、 (060) 反射の
面間隔 (d オングストローム) が $1.53 \sim 1.56$ オングストロームである請

求項 1 1 記載のインク定着剤。

1 6. 該蛇紋石化合物は、その平均粒径が $1 \sim 15 \mu\text{m}$ である請求項 1 1 記載のインク定着剤。

5

1 7. 該蛇紋石化合物は、下記式 (1) で表される請求項 1 1 記載のインク定着剤。



10 [但し、 a 、 b および n は、式 $2.7 < a < 3.5$ 、式 $0 \leq b < 0.25$ 、式 $0 < n < 3$ を満足する。]

1 8. 該蛇紋石化合物は、合成された蛇紋石化合物である請求項 1 1 記載のインク定着剤。

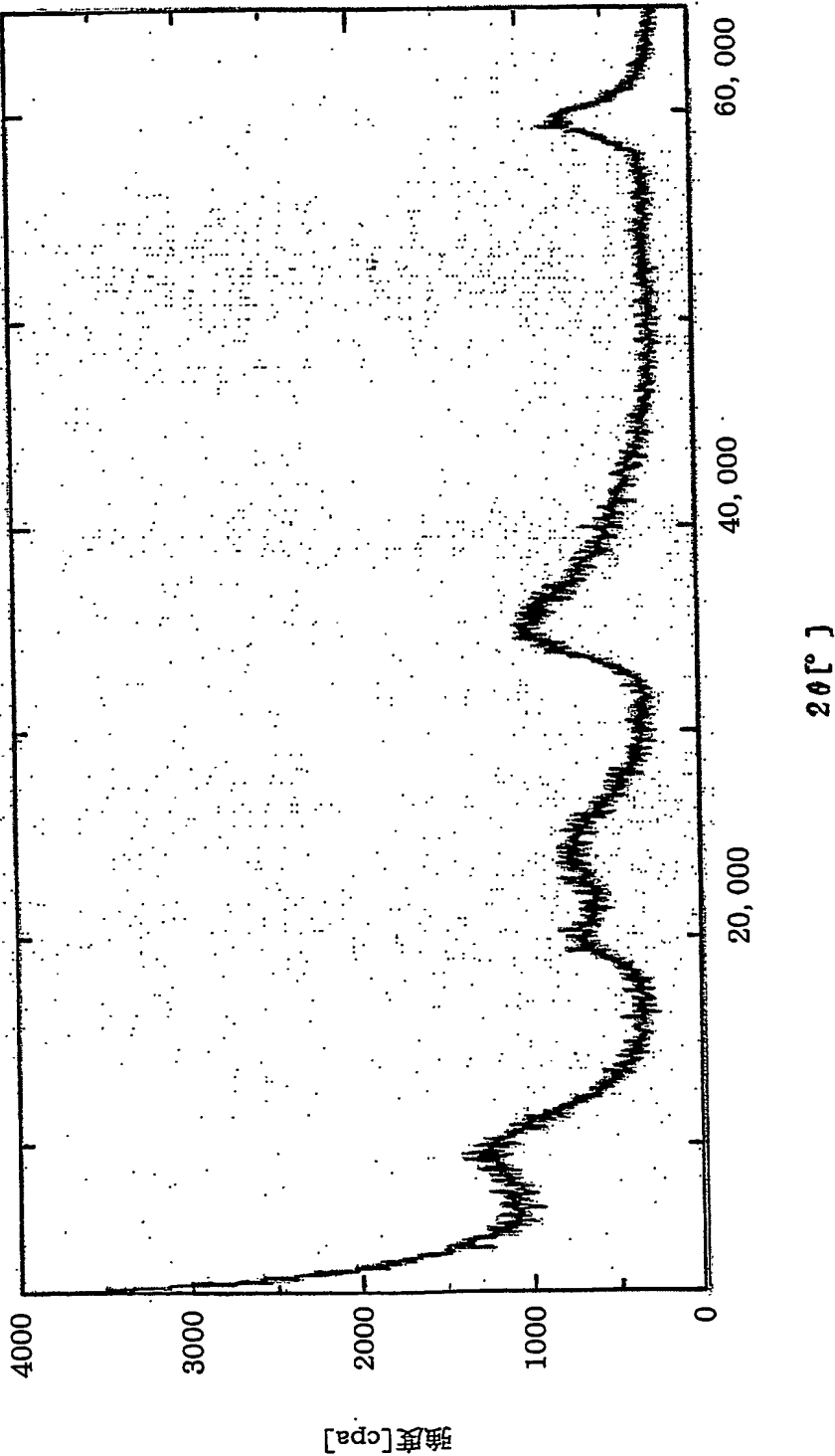
15 1 9. 該インク定着剤が、顔料もしくは染料含有インクの定着剤である請求項 1 1 記載のインク定着剤。

2 0. 該インク定着剤が、顔料含有インクの定着剤である請求項 1 1 記載のインク定着剤。

20

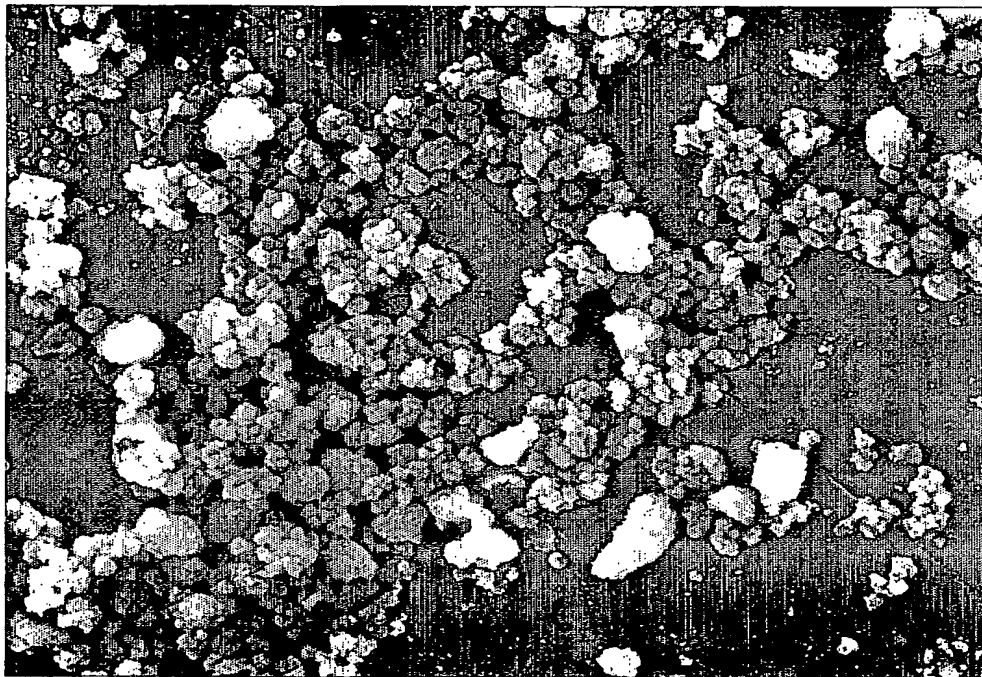
$\frac{1}{2}$

1



2/2

図 2



20um

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05451

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B41M5/00, B41J2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B41M5/00, B41J2/01

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-309265 A (Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.), 02 December, 1997 (02.12.97), Full text (Family: none)	1-6, 8-16, 18-20
A	JP 8-216499 A (Canon Inc.), 27 August, 1996 (27.08.96), (Family: none)	1-20
A	JP 9-109545 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 28 April, 1997 (28.04.97), (Family: none)	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 July, 2003 (10.07.03)

Date of mailing of the international search report
22 July, 2003 (22.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ B41M5/00, B41J2/01

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ B41M5/00, B41J2/01

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 9-309265 A (水澤化学工業株式会社) 1997. 12. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-6, 8-16, 18-20
A	J P 8-216499 A (キヤノン株式会社) 1996. 08. 27 (ファミリーなし)	1-20
A	J P 9-109545 A (三菱製紙株式会社) 1997. 04. 28 (ファミリーなし)	1-20

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 10.07.03

国際調査報告の発送日

22.07.03

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
藤井 勲



2 H 9 1 2 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3231